Zur Kenntnis
der
Anthrachinonmerkaptane.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Walter Fränkel
aus Berlin.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1912.

Dekan:
Geheimrat Professor Dr. Himstedt.
Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Meinen Eltern gewidmet.

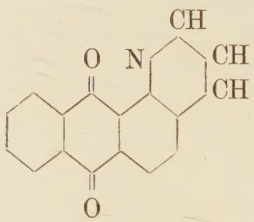
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0019

Einleitung.

Seit etwa zwei Jahren werden im hiesigen Universitätslaboratorium die Merkaptane der Anthrachinonreihe sowohl bezüglich ihrer chemischen wie färbenden Eigenschaften eingehend untersucht, und die nachfolgende Arbeit bildet einen Beitrag hierzu. Mir wurde zunächst die Aufgabe gestellt, den Einfluß, den die Einführung eines Chloratoms in das 1-Anthrachinonmerkaptan ausübt, festzustellen. Ich ging zu diesem Zwecke vom 5-Chlor-1-Aminoanthrachinon aus, welches, da es in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben ist, auch durch sein Azetylderivat charakterisiert wurde. Ersteres wurde in schwefelsaurer Lösung diazotiert und mit Rhodankalium verkocht, wobei mit guter Ausbeute 5-Chlor-1-Rhodananthrachinon erhalten wurde. Dieses ließ sich glatt mit alkoholischem Kali zum Merkaptan aufspalten, und es konnten so die verschiedensten Derivate erhalten werden. Das Merkaptan färbt als Disulfid Wolle gelb an, und zwar ähnlich wie das nicht substituierte 1-Merkaptan, so daß, wie zu erwarten war, die Einführung von Chlor keine wesentliche Änderung in der Farbe hervorruft. Erhitzt man α-Rhodanide mit Ammoniak, so vollzieht sich die Bildung eines Thiazolringes. Als ich diese Reaktion mit meinem Chlorrhodanid ausführte, fand neben der Ringbildung noch ein Ersatz des Chlors durch NH_2 statt, so daß ich das 1,5-Aminothiazol erhielt. Mir wurde dann weiterhin die Aufgabe

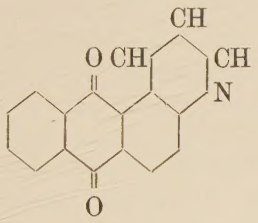
gestellt, die analogen Versuche mit dem 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon auszuführen, da die 4-Stellung in allen untersuchten Fällen eine besondere Rolle spielt und vor allem auf die Färbung einen großen Einfluß ausübt. Ich stellte zu diesem Zwecke aus der Halbdiazoverbindung des 1,4-Diaminoanthrachinons 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon her. Die Diazotierung ließ sich in normaler Weise durchführen. Als jedoch das Diazorhodanid verkocht wurde, zeigte sich, daß auch das Chloratom durch die Rhodangruppe ersetzt war, wodurch ich das von Aseff beschriebene 1,4-Dirhodanid erhielt. Trotz vielfacher Versuche ist es mir nicht gelungen, das gewünschte Chlorrhodanid zu erhalten. Eine analoge Beobachtung hat Aseff gemacht, als er aus 4-Nitro-1-Aminoanthrachinon das entsprechende Nitrorhodanid herstellen wollte, wobei statt des letzteren stets das 1,4-Dirhodanid erhalten wurde. Es müssen somit negative Substituenten in der Stellung 4 besonders locker am Kerne haften. Schließlich wurde mir noch die Aufgabe gestellt, Anthrachinonchinoline darzustellen und über deren Nitro- und Amidoderivate nach den oben erwähnten Methoden über die Rhodanide zum Merkaptan zu gelangen. Ich stellte mir zu diesem Zwecke aus 1-Aminoanthrachinon 1-Chinolinanthrachinon von folgender Konstitution her.



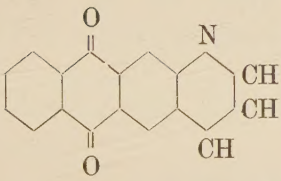
Smp. 173°.

Die Nitrierung verlief glatt, jedoch gelang die Reduktion zum Amin nicht. Beim Erhitzen mit Schwefel-

natrium trat zwar Reaktion ein, jedoch wurde die Nitrogruppe herausgeworfen und durch SH ersetzt, so daß ich auf diesem ungewöhnlichen Wege ein Merkaptan erhielt, bei dem jedoch höchstwahrscheinlich an der CO-Gruppe eine Reduktion eingetreten ist. Aus 2-Aminoanthrachinon erhielt ich mit Hilfe der Skraupschen Synthese zwei isomere Chinolinderivate, denen nach Angabe der Patentliteratur die folgenden Konstitutionsformeln zukommen sollen.



Smp. 185°

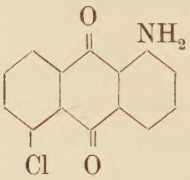


Smp. 322°.

Ersteres, welches als Hauptprodukt entsteht, wurde nitriert und so gelang es, auch das entsprechende Amin zu gewinnen, aus dem, wie oben, ein Kernrhodanid sowie Merkaptan nebst Derivaten sich herstellen ließen. Das Merkaptan färbt jedoch die Wolle nur sehr wenig an. Worauf dies beruht, vermag ich nicht zu sagen, da die Stellung der Nitrogruppe zurzeit noch unbekannt ist. Schließlich habe ich aus 1-Aminoanthrachinon mit Hilfe der Döbner-Millerschen Synthese noch ein Chinaldin dargestellt, welches für spätere Arbeiten in der gleichen Richtung als Ausgangsmaterial dienen soll.

Experimenteller Teil.

5-Chlor-1-Aminoanthrachinon.



Das von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. mir gütigst zur Verfügung gestellte 5-Chlor-1-Aminoanthrachinon wurde für die Analyse durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Es kristallisiert in tiefroten Nadeln vom F. P. 210°, ist leicht löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther.

Analyse.

0,1098 g Substanz ergaben 0,2640 g CO_2 und 0,0281 g H_2O.

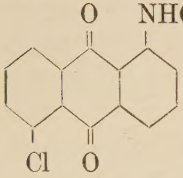
0,1371 g Substanz ergaben 6,8 ccm N bei 19° und 747 mm Druck.

0,1260 g Substanz ergaben 0,0697 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2NCl = 257{,}52.$

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,24 %	65,56 %
H = 3,13 %	2,86 %
N = 5,44 %	5,57 %
Cl = 13,77 %	13,68 %.

Azetylverbindung.



1 g 1-Amino-5-Chloranthrachinon wurde mit 20 ccm Essigsäureanhydrid etwa zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Farbe wird dabei gelbrot, und es scheidet sich in der Kälte schon aus dem Essigsäureanhydrid die Azetylverbindung in Form von gelben Blättchen ab. Die neue Verbindung wird abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der F. P. liegt bei 216°. Es ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Eisessig.

Analyse.

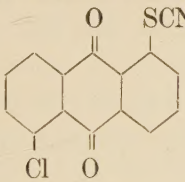
0,2205 g Substanz ergaben 0,1040 g AgCl.

0,1363 g Substanz ergaben 6,1 ccm N bei 19° und 743 mm Druck.

$C_{16}H_{10}O_3NCl = 299{,}54.$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,83 %	11,66 %
N = 4,67 %	5,00 %.

Darstellung des 5-Chlor-1-Rhodananthrachinons aus 5-Chlor-1-Aminoanthrachinon.



2 g 5-Chlor-1-Aminoanthrachinon werden in 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, in der sie sich mit gelblichgrüner Farbe lösen. Hierzu gibt man im Verlauf einer halben Stunde bei Zimmertemperatur 15 ccm einer 5%igen Lösung von $NaNO_2$ in konzentrierter Schwefelsäure. Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet, und die Lösung wird langsam auf Eis gegossen. Die erhaltene Diazoverbindung fällt als bräunlichgelber kristallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt, vom Filter in eine Porzellankasserolle hineingespült und bis zur Lösung mit Wasser versetzt wird. Nachdem von geringen Mengen nicht diazotierten Amins abfiltriert ist, gießt man einen Überschuß von Rhodankalium (15 ccm einer 20%igen wässerigen Lösung) hinzu, wobei ein Farbenumschlag durch Bildung des Diazorhodanides eintritt und die vorher braune Flüssigkeit rot wird. Bei längerem Kochen zerfällt das Diazorhodanid unter Entwicklung von Stickstoff, und es scheidet sich 5-Chlor-1-Rhodananthrachinon als gelblichbrauner, kristallinischer Niederschlag ab. Das erhaltene Rohprodukt wurde gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 80—90% der Theorie. Das Rhodanid ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht löslich in Pyridin und o-Nitrotoluol. Am schönsten kristallisiert es aus Nitrotoluol, woraus man es in Form von bronzeglänzenden Nadeln vom F. P. 287° erhält. Für die Darstellung des Disulfids, der Äther usw. wurde vom Rohprodukt ausgegangen, da dies bei vorsichtigem Arbeiten sehr rein erhalten wurde.

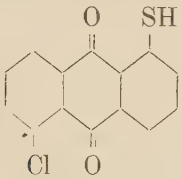
Analyse.

0,1444 g Substanz ergaben 0,0685 g AgCl und 0,1139 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_6O_2SNCl = 299{,}57.$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,83 %	11,73 %
S = 10,70 %	10,83 %.

5-Chlor-1-Anthrachinonmerkaptan.



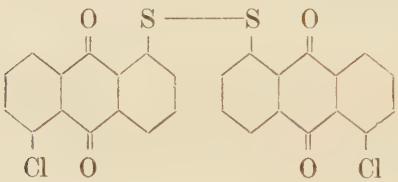
1 g 5-Chlor-1-Rhodananthrachinon wird in einer Reibschale mit 30 ccm Alkohol aufgeschwemmt und in einem Kolben durch Kochen mit 20 ccm 10 %igem alkoholischen Kali aufgespalten. Die tiefviolette Lösung wird mit kochendem Wasser auf 250 ccm verdünnt und möglichst rasch an der Saugpumpe von dem unveränderten Rhodanid und geringen Mengen bereits gebildeten Disulfids abfiltriert. Beim Ansäuern fällt das freie Merkaptan als gelblichroter Niederschlag aus. Das freie Merkaptan ist, da es sich an der Luft schnell zu Disulfid oxydiert, nicht haltbar und wurde deshalb nicht isoliert. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, färbt das 5-Chloranthrachinonmerkaptan die Wolle gelb. Die Ausfärbung wurde in folgender Weise hergestellt:

0,4 g Rhodanid wurden durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, wie oben beschrieben, aufgespalten. Sodann wurde mit 250 ccm heißem Wasser versetzt und die violette Lösung in einen geringen Überschuß von verdünnter Essigsäure hineinfiltriert, wobei sich das Merkaptan in gelbroten Flocken abschied. Hier hinein wurde die mit Wasser durchfeuchtete Wolle getan und

einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, um dann noch zwei Stunden auf kleiner Flamme gekocht zu werden. Hierbei geht zunächst das Merkaptan als solches auf die Faser, allmählich aber nimmt die Intensität etwas ab, indem das Merkaptan zum Disulfid oxydiert wird. Nach dem Auswringen und Waschen mit Wasser wurde die gefärbte Wolle mit einer 10 %igen Seifenlösung behandelt, dann mit reinem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt war.

Nach dem Auswaschen zeigte die Wolle eine hellgelbe Farbe. Die Flotte selbst war bis auf wenige Flocken des Disulfides vollständig ausgezogen.

Disulfid.



1 g Rhodanid wurde mit Alkohol und alkoholischem Kali wie oben zum Merkaptan gespalten. Die erhaltene violette Lösung kann auf verschiedene Weise zum Disulfid oxydiert werden: durch Luft, die unter Erwärmung hindurchgesaugt wird, durch Zusatz von Ferrizyankalium oder durch Wasserstoffsuperoxyd. Setzt man Ferrizyankalium zu der violetten Lösung, so schlägt die Farbe nach gelbbraun um und nach einiger Zeit scheidet sich das Disulfid ab. Hierbei ist die Ausbeute an Disulfid gering, da noch ein weiteres Oxydationsprodukt des Merkaptans, die Sulfosäure, erhalten wird. Beim Versetzen mit 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd fällt nur sehr wenig

Disulfid aus, vielmehr wird fast das ganze Merkaptan zur Sulfosäure oxydiert. Die beste Ausbeute an Disulfid (70—80 % der Theorie) erhielt ich beim Durchleiten von Luft durch die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung. Wurde die Lösung des Merkaptans während des Durchleitens von Luft auf offener Flamme bis zum Sieden erhitzt, so war die Ausbeute eine geringere.

Das Disulfid ist am leichtesten löslich in Pyridin und Nitrotoluol. Es kristallisiert am besten aus Nitrotoluol in Form von kleinen Nadeln, deren F. P. über 360° liegt.

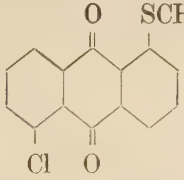
Analyse.

0,4087 g Substanz ergaben 0,2086 g AgCl und 0,3426 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{12}O_4S_2Cl_2 = 547{,}11.$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,96 %	12,62 %
S = 11,72 %	11,51 %.

Methyläther des 5-Chlor-1-Anthrachinonmerkaptans.



1 g Rhodanid wurde, wie oben beschrieben, gespalten, filtriert, und in die heiße Lösung wurde 1 ccm Methyljodid gegeben. Die Lösung wird rotbraun, und der Methyläther fällt fast quantitativ aus. Er wird aus Eisessig in Form von langen, rotbraunen Nadeln vom F. P. 228° erhalten.

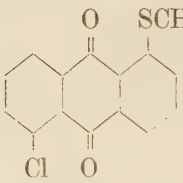
Analyse.

0,1127 g Substanz ergaben 0,0544 g AgCl und 0,0903 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_9O_2SCl = 288{,}58.$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,29 %	11,94 %
S = 11,11 %	11,00 %.

Darstellung der 5-Chlor-1-Anthrachinonthioglykolsäure.



Eine analoge Reaktion, wie bei der Bildung der Äther aus den Merkaptanen und einem Halogenalkyl, findet bei der Bildung der Thioglykolsäure statt. Man verseift 1 g Rhodanid und filtriert die Lösung in eine Saugflasche, die 1 g Monchloressigsäure gelöst in Natronlauge enthält. Die Lösung wurde beim Erwärmen allmählich grüngelb, und nach halbstündigem Erhitzen auf kleiner Flamme fiel beim Ansäuern die hellgelbe Thioglykolsäure aus. Nach dem Abfiltrieren wurde sie zweimal mit Natronlauge aufgenommen und wieder mit Salzsäure gefällt. Aus Eisessig umkristallisiert, wurde sie in Form von kleinen, hellgelben Nadeln vom F. P. 278° erhalten.

Analyse.

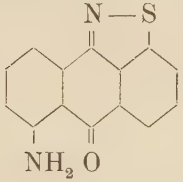
0,0952 g Substanz ergaben 0,0406 g AgCl und 0,0651 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_9O_4SCl = 332{,}58.$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,66 %	10,54 %
S = 9,64 %	9,39 %.

Bei dem Versuche, das Thiophen darzustellen, zeigte sich, daß beim Erhitzen der Thioglykolsäure mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr stets statt des Thiophens das Disulfid sich bildete, während beim bloßen Kochen, selbst unter Quecksilberdruck, keine Veränderung der Thioglykolsäure eintrat.

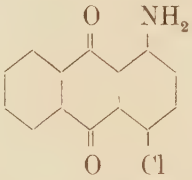
Darstellung des Thiazols aus 5-Chlor-1-Anthrachinonthiazol.



Wenn man 5-Chlor-1-Rhodananthrachinon mit Ammoniak erhitzt, so entsteht ein Thiazolderivat, aber nicht, wie zu erwarten, 5-Chlor-1-Anthrachinonthiazol, vielmehr tritt Ersatz des Chlors durch die Aminogruppe ein. Zum Versuche wurde 1 g Rhodanid in einem Bombenrohr mit 20 ccm konzentriertem wässerigem Ammoniak 4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Wand des Rohres mit langen, braunroten Nadeln bedeckt. Diese wurden abfiltriert, mit Tierkohle gekocht und aus Eisessig umkristallisiert. Das Produkt erwies sich als halogenfrei, und der F.P. 252° war derselbe wie der des von Bender aus 5-Amino-1-Rhodananthrachinon dargestellten 5-Amino-1-Anthrachinonthiazols. Da auch eine

Mischung der beiden Produkte keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte, so sind beide identisch, und es hat sich aus dem 5-Chlor-1-Rhodananthrachinon das 5-Amino-1-Anthrachinonthiazol gebildet.

4-Chlor-1-Aminoanthrachinon.



Das mir von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. zur Verfügung gestellte erste Präparat von 1-Chlor-4-Aminoanthrachinon war stark verunreinigt, wie man unter dem Mikroskop erkennen konnte. Zur Darstellung von reinem 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon ging ich von dem 1,4-Diaminoanthrachinon aus. Nach den Angaben von Suchier[1]) stellte ich mir eine wässerige Lösung von 1-Amino-4-Diazoniumsulfat dar. Diese Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit einer Mischung von Kupferchlorür und konzentrierter Salzsäure versetzt. Auf 5 g 1,4-Diaminoanthrachinon wurden 3 g Kupferchlorür und 20 ccm konzentrierte Salzsäure gebraucht. Hierbei scheidet sich in der Kälte ein brauner, kristallinischer Niederschlag des Diazochlorids ab, der bei längerem Kochen zerfällt und in das ziegelrote Chlorid übergeht. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde

[1]) Dr. Alfred Suchier, Freiburger Diss. 1910.

das 1-Amino-4-Chloranthrachinon in Form von ziegelroten Nadeln vom F. P. 168° erhalten. Es ist schon in verdünntem Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und Pyridin. Die Ausbeute betrug ungefähr 80%. Sie war nicht so gut, wenn statt des Kupferchlorürs Kupferpulver angewandt wurde.

Analyse.

0,1632 g Substanz ergaben 0,3905 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

0,2945 g Substanz ergaben 14,4 ccm N bei 22° und 735 mm Druck.

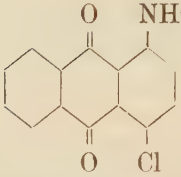
0,1864 g Substanz ergaben 0,1021 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2NCl = 257{,}52.$

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,24%	65,26%
H = 3,13%	3,44%
N = 5,44%	5,33%
Cl = 13,77%	13,54%.

Nachdem so die Verbindung rein dargestellt war, versuchte ich auch aus dem technischen Produkt das 1-Amino-4-Chloranthrachinon rein zu erhalten. Es gelang mir dies, indem ich das Rohprodukt mit kaltem Alkohol ausschüttelte. Das 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon geht hierbei in Lösung, während die Verunreinigungen ungelöst blieben. Aus dieser alkoholischen Lösung fällt das Amin mit Wasser als hellroter, kristallinischer Niederschlag aus. Der F. P. 168° war derselbe wie der des aus dem 1,4-Diamin dargestellten 4-Chlor-1-Aminoanthrachinons. Für die Darstellung der andern Verbindungen wurde ein auf diese Weise gereinigtes Produkt benutzt.

Azetylverbindung.



Von dem 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon wurde ebenfalls eine Azetylverbindung dargestellt, die wie beim 5-Chlor-1-Aminoanthrachinon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Aus Eisessig erhält man sie kristallisiert in Form von gelbbraunen Rhomboedern vom F. P. 198°.

Analyse.

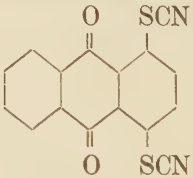
0,1534 g Substanz ergaben 0,0754 g AgCl.

0,2608 g Substanz ergaben 11,3 ccm N bei 26° und 742 mm Druck.

$C_{16}H_{10}O_3NCl = 299{,}54.$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,83 %	11,99 %
N = 4,67 %	4,67 %.

Darstellung des 1,4-Dirhodananthrachinon aus 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon.



In der Absicht, das 4-Chlor-1-Rhodananthrachinon darzustellen, ging ich von dem nach der oben angegebenen Methode gereinigten 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon aus.

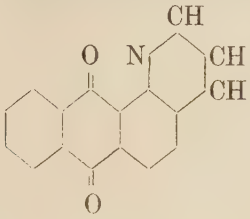
Später erhielt ich auch durch die Güte der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. ein reines Produkt, das ich direkt verwenden konnte. Zu einer Lösung von 2 g Substanz in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welche dunkelgelbgrün gefärbt ist, wurden 15 ccm einer 5%igen Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure = 0,7 g Natriumnitrit hinzugetan. Die Lösung wird beim Diazotieren dunkler und nimmt allmählich eine dunkelbraungrüne Färbung an. Beim Gießen auf Eis tritt nur geringe Abscheidung des Diozasulfates ein. Auch beim Aussalzen der wässerigen Lösung mit Ammoniumsulfat fällt das Diazosulfat nicht vollständig aus. Ich fand, daß die beste Ausbeute erhalten wurde, wenn ich das Diazosulfat auf ein Gemenge von Eis und Ammoniumsulfat goß. Hierbei entsteht eine sehr tiefe Temperatur, die bewirkt, daß das Diazosulfat vollständig ausfällt. Es ist nicht kristallinisch und von gelblicher Farbe mit einem Stich ins rötliche. Das Diazosulfat wird abgesaugt, mit Wasser zur Lösung gebracht und mit Rhodankalium versetzt. Es entsteht sofort ein dunkelroter Niederschlag, der beim Kochen rötlichgelb wird. Beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhielt ich bräunlichrote Nadeln vom F. P. 334°. Bei der Analyse ergab die Stickstoffbestimmung für 0,2799 g Substanz bei 22° und 739 mm Druck 22,5 ccm = 8,80% Stickstoff. Für 4-Chlor-1-Rhodananthrachinon ($C_{15}H_6O_2SNCl$ = 299,57) berechnet sich N = 4,68%. Für 1,4-Dirhodananthrachinon ($C_{16}H_6O_2S_2N_2$ = 322,19) berechnet sich N = 8,70%.

Ich machte weiterhin eine Halogenbestimmung und fand dabei überhaupt kein Chlor. Deshalb nahm ich an, daß wie beim 1-Amino-4-Nitroanthrachinon[1]) auch

[1]) Aseff, Freiburger Diss. 1910.

beim 4-Chlor-1-Aminoanthrachinon Ersatz des Chloratoms durch die Rhodangruppe eintritt und sich 1,4-Dirhodanid bildet. Zur Kontrolle machte ich an dem Originalpräparat von Dr. Aseff eine Schmelzpunktbestimmung und fand, daß der Schmelzpunkt, der von Dr. Aseff als über 300° angegeben ist, ebenfalls 333—334° beträgt, und daß eine Mischung beider Produkte keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Auch der von mir durch Verseifen des Rhodanids und Hinzufügen von Benzylchlorid dargestellte Dibenzyläther vom F. P. 230° erwies sich als identisch mit dem von Dr. Aseff dargestellten. Um den Ersatz von Chlor durch Rhodan zu verhindern, machte ich verschiedene Versuche. Ich nahm die berechnete Menge Rhodankalium. Es stellte sich nach dem Kochen heraus, daß nur ein Teil in das Rhodanid, und zwar in das Dirhodanid, übergegangen war. Bei andern Versuchen setzte ich in der Kälte Rhodankalium zu und fügte das eine Mal Kupferrhodanür, das andere Mal molekulares Kupfer unter Eiskühlung hinzu. Beide Male war nach kurzer Zeit die Zersetzung eingetreten, aber immer hatte sich das Dirhodanid gebildet. Schon beim bloßen Zusatz von Rhodankalium ohne Zufügung irgendeines Katalysators und ohne Erwärmung trat nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank Bildung von Dirhodanid ein. Da schon der rote Niederschlag des Diazorhodanids nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser auf dem Kupferdrahtnetz keine Halogenreaktion mehr zeigte, nehme ich an, daß schon bei der Bildung des Diazorhodanids der Ersatz des Chlors durch Rhodan eintritt.

Darstellung des Anthrachinon-1,2-Chinolins aus α-Aminoanthrachinon.



Gräbe beschreibt in einer Arbeit über das Alizarinblau[1]) das Anthrachinon-2,1-Chinolin, das er aus dem Anthrachinolin durch Oxydation mit Chromsäure erhielt. Bally[2]) versuchte mit Hilfe der Skraupschen Synthese aus dem β-Aminoanthrachinon diese Verbindung darzustellen. Er erhielt aber das Benzanthrachinolin. Nach einem von den Farbwerken vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. angemeldeten Patente F. 19754 Kl. 12 p. „Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxyliertem Chinolin der Anthrachinonreihe“ [3]) gelingt die Darstellung des Anthrachinon-2,1-Chinolins und des Anthrachinon-1,2-Chinolins, wenn bei der Skraupschen Synthese statt der konzentrierten Schwefelsäure verdünnte von 60° Bé angewendet wird. Das isomere Anthrachinon-2,3-Chinolin wurde von mir als Nebenprodukt bei der Darstellung des Anthrachinon-2,1-Chinolins erhalten und aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Bei der Darstellung des Anthrachinon-1,2-Chinolins hielt ich mich ziemlich genau an die oben angeführte Patentschrift. Nur bei der Herstellung der für die Oxydation notwendigen

[1]) Ann. 201, 349.
[2]) Ber. 38, 194 (1905).
[3]) Friedländer, Teerfarben Bd. 8 S. 308 u. 1362.

Nitrobenzolsulfosäure benutzte ich statt der rauchenden Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt eine solche mit 6 % Anhydrid. Auf diese Weise wurde vermieden, was mir anfangs häufiger passierte, daß schon bei einem geringen Überschusse der Nitrobenzolsulfosäure die übrige Schwefelsäure zu konzentriert wurde und Bildung des Benzanthrachinolins eintrat. Ich versuchte anfangs diesem Übelstande abzuhelfen, indem ich statt der Schwefelsäure von 60° Bé. verdünntere Säure anwandte. Es erhöhte sich dann aber die Temperatur, bei der die Reaktion eintritt, und infolgedessen wurde durch teilweise Verkohlung eine geringere Ausbeute erhalten. Die Nitrobenzolsulfosäure stellte ich mir dar, indem ich zu 150 g Schwefelsäure von 6 % Anhydridgehalt 35 g Nitrobenzol gab und 2 Stunden auf 140° erwärmte. Es muß dann eine Probe dieser Flüssigkeit mit Wasser mischbar sein, ohne daß sich ölige Tropfen von Nitrobenzol abscheiden. Die Darstellung des Anthrachinon-1,2-Chinolins erfolgte in einem $^1/_2$ l-Kolben, der mit Rückflußkühler versehen war. In diesen Kolben kam eine Mischung von 10 g Aminoanthrachinon mit 70 g Schwefelsäure von spez. Gewichte 1,71 g. Es entsteht ein grauer Kristallbrei, zu dem man 9 g Glyzerin vom spez. Gewichte 1,25 und 19 g der oben angegebenen Nitrobenzolsulfosäure fließen läßt. Diese Mischung wird im Ölbade 1 Stunde lang auf 140—150° erhitzt. Zwischen 140—145° findet die Reaktion statt. Da diese manchmal ziemlich heftig verläuft und dabei die Temperatur beträchtlich steigt, so ist es gut, wenn die Temperatur des Ölbads anfangs konstant auf 142° gehalten wird, bis die Reaktion eintritt. Man nimmt dann die Flamme fort und setzt erst, wenn die Reaktion beendet ist, das Erhitzen fort,

wobei man allmählich bis 150° geht. Über 150° am Schlusse hinaufzugehen, wie es die Patentschrift angibt, habe ich nicht für zweckmäßig gefunden, da dann die Ausbeute geringer wurde. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in eine Kasserolle mit ungefähr 1 l Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Hierbei geht das leicht lösliche Chinolinsulfat in Lösung und wird von dem Ungelösten abgesaugt. Die Lösung wird bis zur basischen Reaktion mit Natronlauge versetzt, wodurch die Chinolinbase als rotgelber flockiger Niederschlag ausfällt. Ich habe gefunden, daß die Reinheit bedeutend größer wird, wenn man einen größeren Überschuß von Natronlauge anwendet und die alkalische Lösung einmal aufkocht. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Chinolin in braungelben Nadeln vom F. P. 173° erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 50—60 %. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anthrachinon-1,2-Chinolin mit hellgelber, stark grün fluoreszierender Farbe.

Analyse.

0,1446 g Substanz ergaben 0,4150 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.

0,2119 g Substanz ergaben 9,9 ccm N bei 18° und 746 mm Druck.

$C_{17}H_9NO_2 = 259{,}08.$

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,74 %	78,64 %
H = 3,50 %	3,64 %
N = 5,41 %	5,26 %
O = 12,35 %	12,46 %.

Nitroanthrachinon-1,2-Chinolin.

$C_{17}H_8NO_2 — NO_2$.

Die Nitrierung des Anthrachinon-1,2-Chinolins erfolgte mit Kaliumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Auf 1 g Chinolin nahm ich 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und setzte hierzu 1 g Salpeter, wobei darauf zu achten ist, daß die Lösung sich nicht erwärmt. Die anfangs starke Fluoreszenz der Lösung hört sogleich bei Zusatz des Salpeters auf, und die Lösung färbt sich rotbraun. Nach 2 Stunden ist die Nitrierung vollständig. Die Lösung wird auf Eis gegossen und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Es ist dafür zu sorgen, daß die Natronlauge nicht zu konzentriert ist und die Flüssigkeit bei der Neutralisation nicht zu warm wird, da sonst starke Verharzung eintritt. Da sich immer etwas Harz bildet, so setzte ich vorsichtig Natronlauge zu, bis die ersten Flocken vom Nitrochinolin sich bildeten, und filtrierte dann die Lösung durch ein Faltenfilter von dem gebildeten Harze ab. Nach der Neutralisation wird das Nitrochinolin abfiltriert und aus Pyridin umkristallisiert, woraus man es in hellgrauen Nadeln vom F. P. 286° erhält. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe ohne Fluoreszenz.

Analyse.

0,1776 g Substanz ergaben 14,8 ccm N bei 18° und 732 mm Druck.

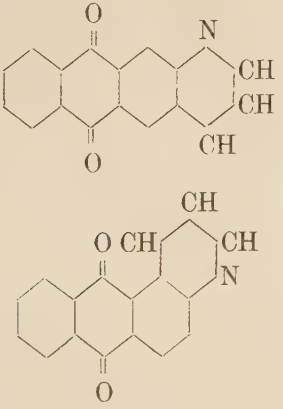
$C_{17}H_8N_2O_4 = 304{,}08.$

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,21 %	N = 9,22 %.

Bei dem Versuche, das Nitrochinolin mit Schwefelnatrium in das Aminochinolin überzuführen, zeigte

sich, daß das Nitrochinolin nach dem Kochen mit Schwefelnatrium in schwach alkalischer Lösung vollständig in eine braunrote Flüssigkeit übergegangen war, sich aber kein Amin gebildet hatte. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure färbte diese Flüssigkeit die Wolle violettbraun, und beim Durchleiten von Luft wurde auch ein rotbraunes Disulfid erhalten. Analysen dieses Disulfids ergaben einen zu hohen Stickstoffwert, so daß sich nicht, wie ich zuerst annahm, aus dem Nitroanthrachinon-1,2-Chinolin direkt das Merkaptan des Anthrachinon-1,2-Chinolins gebildet hatte. Auch die Versuche mit andern Reduktionsmitteln, mit Traubenzucker, Natriumamalgam, Natriumhydrosulfit, Phenylhydrazin, Hydrazinsulfat, Eisenpulver mit Essigsäure und Zinnchlorür in salzsaurer Lösung führten zu keinem Erfolge.

Darstellung des Anthrachinon-2,3-Chinolins und des Anthrachinon-2,1-Chinolins aus *β*-Aminoanthrachinon.



Die Darstellung des Anthrachinon-2,1-Chinolins und des Anthrachinon-2,3-Chinolins verläuft ebenso wie die des 1,2-Chinolins; das 2,1- und 2,3-Chinolinsulfat sind aber in kaltem Wasser schwer löslich, deshalb gießt man das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser (auf 10 g Aminoanthrachinon $^1/_2$ l Wasser) und filtriert ab. Der Niederschlag, der die beiden Chinolinsulfate enthält, wird 2 mal mit je 300 ccm verdünnter Salzsäure aufgekocht und filtriert. Aus der salzsauren Lösung fällt dann beim Erkalten das schwer lösliche salzsaure Salz des Chinolins kristallinisch aus. Schon beim Trocknen verliert das Salz seine Salzsäure, und die freie Base bleibt zurück. Diese besteht aus einem Gemenge des 2,3- und 2,1-Chinolins. Um diese voneinander zu trennen, kochte ich 3 mal mit je 30 ccm Toluol auf, filtrierte ab und ließ die Lösung über Nacht stehen. Es scheiden sich dann lange gelbe Nadeln vom Anthrachinon-2,3-Chinolin ab, die aus Pyridin umkristallisiert werden. F. P. 322°. Das Anthrachinon-2,3-Chinolin ist in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löslich und zeigt schwachgelbe Fluoreszenz. Die Ausbeute beträgt ungefähr 10%.

Analyse.

0,1215 g Substanz ergaben 0,3494 g CO_2 und 0,0403 g H_2O.

0,1878 g Substanz ergaben 8,7 ccm N bei 14° und 749 mm Druck.

$C_{17}H_9NO_2 = 259{,}08.$

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,74%	78,43%
H = 3,50%	3,71%
N = 5,41%	5,34%
O = 12,35%	12,52%.

Das nach dem Behandeln mit Toluol unlöslich zurückgebliebene 2,1-Chinolin wird mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und in Form von gelben Blättchen vom F. P. 185° erhalten, die in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe unter schwachgrüner Fluoreszenz löslich sind. Die Ausbeute beträgt 40 %.

Analyse.

0,2066 g Substanz ergaben 10,4 ccm N bei 18° und 742 mm Druck.

0,1622 g Substanz ergaben 0,4671 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

$C_{17}H_9NO_2 = 259{,}08$,

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,74 %	78,54 %
H = 3,50 %	3,64 %
N = 5,41 %	5,65 %
O = 12,35 %	12,17 %

Nitroanthrachinon-2,1-Chinolin.

$C_{17}H_8NO_2 — NO_2$.

Die Nitrierung des Anthrachinon-2,1-Chinolins erfolgt in derselben Weise wie beim 1,2-Chinolin. Auf 1 g Chinolin wurden 10 ccm Schwefelsäure und 1 g Salpeter verwandt. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin erhält man grünlichgelbe Rhomboeder vom F. P. 255°. Die schwefelsaure Lösung ist gelb gefärbt ohne Fluoreszenz.

Analyse.

0,1244 g Substanz ergaben 10,2 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.

$C_{17}H_8N_2O_4 = 304{,}08$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,21 %	9,32 %.

Aminoanthrachinon-2,1-Chinolin.

$C_{17}H_8NO_2 — NH_2$.

Das Nitroanthrachinon-2,1-Chinolin läßt sich durch Schwefelnatrium zum Aminoanthrachinon-2,1-Chinolin reduzieren. Doch beträgt hierbei die Ausbeute höchstens 40 %. Der übrige Teil geht wie beim 1,2-Chinolin in eine leicht lösliche rotbraune Verbindung über. Die beste Ausbeute wurde erhalten, wenn man 5 g feingepulvertes Nitrochinolin mit 300 ccm heißem Wasser versetzte und hierzu 15 g kristallisiertes Schwefelnatrium und 10 ccm Natronlauge tat. Auf den Kolben wird ein Steigrohr gesetzt, damit Luft so wenig wie möglich hinzukommen kann, da sonst durch Oxydation aus der Lösung eine rote Verbindung ausfällt, die schwer von dem Amin zu trennen ist, und 2 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Dann wird sofort heiß filtriert und mit heißem Wasser der Niederschlag ausgewaschen. Das Aminoanthrachinon-2,1-Chinolin wird aus Alkohol in langen rotbraunen Nadeln vom F. P. 205° erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amin mit gelber, stark grün fluoreszierender Farbe.

Analyse.

0,2216 g Substanz ergaben 20,2 ccm N bei 21° und 754 mm Druck.

$C_{17}H_{10}N_2O_2 = 274{,}10.$

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,22 %	10,24 %.

Rhodananthrachinon-2,1-Chinolin.

$C_{17}H_8NO_2 — SCN$.

Das Aminoanthrachinon-2,1-Chinolin wurde wie üblich mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Die rotbraune

Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei das Diazoniumsulfat gelöst bleibt. Auf Zusatz von Rhodankalium wird die Farbe tiefrot, beim Verkochen gelbbraun. Nach dem Erkalten wird Alkali zugesetzt, bis die Lösung gerade noch sauer reagiert. Ein Überschuß an Alkali muß vermieden werden, da es die Ausbeute, die sonst quantitativ ist, ganz bedeutend beeinträchtigt. Das Rhodanid kristallisiert aus Pyridin in Form von kleinen braungelben Nadeln vom F. P. 240°.

Analyse.

0,1902 g Substanz ergaben 0,1434 g $BaSO_4$.

0,1669 g Substanz ergaben 13,26 ccm N bei 18° und 742 mm Druck.

$C_{18}H_8SN_2O_2 = 316{,}14.$

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,14 %	10,35 %
N = 8,86 %	8,91 %.

Merkaptan des Anthrachinon-2,1-Chinolins.

$C_{17}H_8NO_2 — SH.$

Das Rhodananthrachinon-2,1-Chinolin läßt sich mit alkoholischem Kali verhältnismäßig schwer verseifen. Am besten ist es, wenn man es am Rückflußkühler ungefähr 15 Minuten lang mit 10 % alkoholischem Kali verkocht. Die Lösung ist tiefblau. Auf Zusatz von Säure fällt das gelblichrote freie Merkaptan aus. Mit der schwach essigsauren Lösung des Merkaptans wurden Färbeversuche angestellt, doch war die Färbung, trotzdem 5 % vom Gewicht der zu färbenden Wolle an Rhodanid angewendet wurde, sehr schwach. Auch war die Flotte selbst nach 3 stündigem Kochen nur wenig ausgezogen.

Disulfid des Anthrachinon-2,1-Chinolins.

$C_{34}H_{16}N_2O_4 — S_2$.

Das Rhodananthrachinon-2,1-Chinolin wurde wie oben mit alkoholischem Kali zum Merkaptan gespalten und die erhaltene blaue Lösung des Merkaptansalzes auf verschiedene Weise zum Disulfid zu oxydieren versucht. Zuerst leitete ich wie gewöhnlich Luft durch die mäßig warme Lösung. Es trat allmählich Braunfärbung ein, und ganz geringe Mengen von Disulfid fielen aus der Lösung aus, aber so kolloidal, daß es mir nur nach mehrmaligem Filtrieren möglich war, es auf die Filter zu bringen. Trotzdem ich von 1 g Rhodanid ausgegangen war, war die Ausbeute kaum wägbar. Bei Zusatz von Ferrizyankalium zu der Merkaptanlösung war das Resultat ein gleiches. Wasserstoffsuperoxyd brachte überhaupt keinen Niederschlag hervor, sondern färbte die Lösung grün. Auch Durchleiten von Luft in der Kälte lieferte kein Disulfid. Dabei ist das Merkaptansalz sehr leicht oxydierbar. Schon beim Filtrieren der Merkaptanlösung tritt Braunfärbung durch Oxydation ein. Geringe Mengen von Disulfid zu erhalten, gelang mir, wenn ich durch die schwach essigsaure Lösung in der Kälte Luft leitete. Der sich in größeren Mengen bildende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Alkohol gekocht. Dabei geht nur das Disulfid in Lösung, während die anderen Oxydationsprodukte ungelöst bleiben. Nach dem Abfiltrieren wird der Alkohol mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es fällt dann das Disulfid als rötlich gelbes Pulver aus. Kristallinisch konnte ich es nicht erhalten. Der F. P. liegt über 320°.

Analyse.

0,0812 g Substanz ergaben 0,0636 g $BaSO_4$.

$C_{34}H_{16}S_2N_2O_4 = 580{,}26.$

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,05 %	10,75 %.

Methyläther des Merkaptananthrachinon-2,1-Chinolins.

$C_{17}H_8NO_2 — SCH_3.$

1 g Rhodanid wurde verseift und in der Hitze mit 1 ccm Methyljodid versetzt. Sofort fällt der Methyläther aus. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man den Methyläther in kleinen braunroten Nadeln vom F. P. 128°.

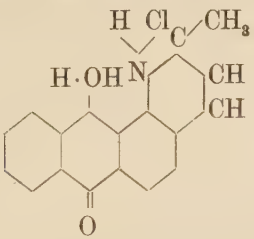
Analyse.

0,1290 g Substanz ergaben 5,4 ccm N bei 25° und 744 mm Druck.

$C_{18}H_{11}NO_2S = 305{,}15.$

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,59 %	4,55 %.

Darstellung des Dihydro-α-Anthrachinonchinaldinchlorhydrats aus α-Aminoanthrachinon.



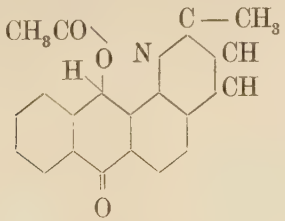
Da, wie es sich gezeigt hat, die Anthrachinonamine ganz analog wie in der Benzol- und Naphthalinreihe mit

Hilfe der Skraupschen Synthese Chinoline liefern, versuchte ich die ähnlich verlaufende, von Döbner und Miller[1]) aufgefundene Darstellung von Chinaldinen auch auf Anthrachinone anzuwenden. Doebner und Miller erhitzten Anilin mit Paraldehyd, Nitrobenzol und konzentrierter Schwefelsäure 4—5 Stunden. Später fanden sie, daß die Reaktion glatter verlief, wenn sie statt des Nitrobenzols und der Schwefelsäure konzentrierte Salzsäure anwandten. Ich ging vom α-Aminoanthrachinon aus, versetzte es mit Eisessig und erhitzte bis zum Sieden. In den siedenden Eisessig goß ich Paraldehyd, kochte noch einmal auf und ließ dann die Flüssigkeit sich wenige Minuten abkühlen, bevor ich konzentrierte Salzsäure zusetzte. Die anfangs dunkelrot gefärbte Lösung wurde dunkelbraun, und ich erhielt nach dem Erkalten große dunkelbraune Nadeln. Auf 5 g Aminoanthrachinon nahm ich 50 ccm Eisessig, 10 ccm Paraldehyd und 2 ccm konzentrierte Salzsäure. Ich fand, daß bei diesen Mengenverhältnissen die Ausbeute am günstigsten war. Sie betrug ca. 40 %. Obgleich 50 ccm Eisessig nicht zur vollständigen Lösung des α-Aminoanthrachinons genügen und ungefähr die Hälfte ungelöst bleibt, so war doch das erhaltene Chinaldin vollständig frei vom Amin und sehr rein. Brachte ich das Amin vollständig in Lösung, wozu ungefähr 100 ccm Eisessig nötig waren, so war infolge der Löslichkeit des Chinaldins in Eisessig die Ausbeute weit geringer. Aus der Mutterlauge weiteres Chinaldin zu gewinnen, war nicht möglich, da auf Wasserzusatz ein verharztes Produkt ausfiel, das nicht zu reinigen war. Auch die Menge der Salzsäure spielt eine wichtige Rolle.

[1]) B. 14, 2816 u. 16, 2465.

Am reinsten und schönsten wurde das Chinaldin, als ich die theoretische Menge von 1 ccm Salzsäure = 0,6 g HCl anwandte. Die Menge des Paraldehyds hatte keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Das so erhaltene Chinaldinchlorhydrat wurde abgesaugt, mit Eisessig und Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Es zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen bei 271°. Seine Löslichkeit in Alkohol und Eisessig ist gering, und es ist nicht möglich, es ohne Zersetzung umzukristallisieren. Bei der Analyse zeigte es sich, daß der Chlorgehalt ein wechselnder ist und hinter der theoretischen Menge weit zurück bleibt. So erhielt ich das eine Mal 8,31 % Chlor und aus einem andern Produkt 8,95 % Chlor statt der für das Chinaldinchlorhydrat berechneten 11,38 %. Dementsprechend ergab die Stickstoffanalyse einen zu hohen Wert. Statt 4,48 % fand ich 4,84 %. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, daß man das gewünschte Chinaldin hieraus auf eine später zu beschreibende Weise erhalten kann.

Azetylverbindung.



Dieses Chinaldinderivat hat nun die merkwürdige Eigenschaft, sich sehr leicht in verdünnter Natronlauge und Kalilauge, ja sogar schon in Soda mit dunkelbrauner Farbe aufzulösen. Ich nahm deshalb an, daß

die beiden Wasserstoffatome, die bei der Bildung der Chinaldinverbindung frei werden, in den Anthrachinonkern eingetreten sein und die dem Stickstoff benachbarte Carbonylgruppe zum sekundären Alkohol reduziert haben, so daß sich aus C=O, HCOH gebildet hat. Diese Annahme wurde dadurch noch bestätigt, daß sich mit Essigsäureanhydrid ein Azetylderivat herstellen ließ, dessen Analyse mit dieser Theorie gut übereinstimmte. Ich erhielt dieses Azetylderivat, indem ich das Chinaldinchlorhydrat in Pyridin, worin es mit dunkelbrauner Farbe leicht löslich ist, löste, schnell heiß filtrierte und zu der heißen Lösung Essigsäureanhydrid gab. Auf 1 g Chinaldinchlorhydrat nahm ich 20 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäureanhydrid. Zu der kochenden Pyridinlösung gab ich allmählich heißes Wasser bis zur ersten Trübung, kochte noch einmal auf und ließ allmählich abkühlen. Es kommt hierbei vor allem darauf an, daß recht schnell bis zum Essigsäureanhydridzusatz gearbeitet wird, da die Pyridinlösung sich schnell an der Luft oxydiert und grün wird. Nach dem Erkalten erhielt ich lange, hellbraune Nadeln, die ich aus Pyridin umkristallisierte. F. P. 196°.

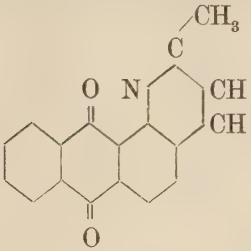
Analyse.

0,2010 g Substanz ergaben 0,5593 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_3N = 317{,}12$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,68 %	75,89 %
H = 4,77 %	4,94 %.

α-Anthrachinonchinaldin.



Um die freie Base zu gewinnen, löste ich das Chinaldinchlorhydrat in Alkohol und versetzte die hellbraune Lösung in der Hitze mit einigen Tropfen alkoholischen Kalis bis zur alkalischen Reaktion. Die Färbung wurde rotviolett. Nach einiger Zeit trat durch Oxydation an der Luft Aufhellung der Farbe ein; die Lösung wird zuerst gelbgrün, dann dunkelbraun, und es fällt nach längerer Zeit ein dunkles verharztes Produkt aus, ebenso bei Zusatz von Wasser zur schnellen Ausfällung. Auch der Versuch, durch Durchleiten von Luft oder durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd schnellere Oxydation herbeizuführen und dadurch ein kristallinisches Produkt zu erhalten, führt zu keinem Resultat. Auch die oxydierte Base, das eigentliche Anthrachinonchinaldin, ist in Lösung nicht haltbar. Löste ich das Chinaldinchlorhydrat in konzentrierter Salpetersäure und fällte dann mit Natronlauge aus, so erhielt ich die freie Base als weißlichgrünen Niederschlag. Kristallisiert erhielt ich das Chinaldin, wenn ich das Chlorhydrat mit verdünntem Ammoniak, worin es sich nicht löst, kochte und an der Luft oxydierte. Ich nahm hierzu 1 g Chinaldinchlorhydrat und kochte mit 30 ccm verdünntem Ammoniak eine Viertelstunde lang. Das hellbraune Chlorhydrat war dann schwarz-

braun geworden und wurde abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen, bis der Niederschlag halogenfrei war. Das Reaktionsprodukt wurde sofort in möglichst dünner Schicht auf ein Uhrglas ausgebreitet und im Dampfschrank getrocknet. An der Luft oxydiert es sich allmählich, und nach 24 Stunden ist die Oxydation beendet und man erhält die freie Base als hellgrünes kristallinisches Produkt vom F. P. 194°.

Analyse.

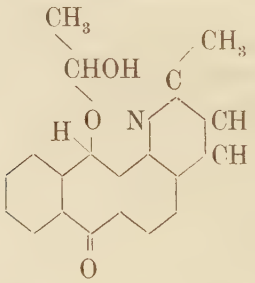
0,2190 g Substanz ergaben 10,8 ccm N bei 25° und 742 mm Druck.

0,2423 g Substanz ergaben 0,7002 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

$C_{18}H_{11}O_2N = 273{,}09.$

Berechnet:	Gefunden:
H = 4,06 %	4,16 %
C = 79,10 %	78,81 %
N = 5,13 %	5,34 %.

Anlagerung von Paraldehyd an Dihydro-α-Anthrachinonchinaldin.



Da der Eisessig bei der Entstehung des Chinaldins keine Rolle spielt und das α-Anthrachinonamin in dem

Reaktionsgemisch sich auch nur zum Teil in Lösung befindet, versuchte ich, den Eisessig überhaupt fortzulassen, um vielleicht auf diesem Wege eine bessere Ausbeute zu erzielen, die ja, wie oben angegeben, nach der anderen Methode nur 40 % betrug. Ich nahm deshalb 10 g α-Aminoanthrachinon, versetzte es mit 75 ccm Paraldehyd, worin es sich nur wenig mit roter Farbe löst. Hier hinein leitete ich unter Umrühren gasförmige Salzsäure, bis sie nicht mehr absorbiert wird, was nach ungefähr einer Stunde der Fall ist. Das Reaktionsprodukt ist dann fast fest geworden und läßt sich kaum noch umrühren. Es wurde dann abgesaugt, der Rückstand stark zusammengepreßt und mit Paraldehyd und verdünntem Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt ca. 90 %. Es entstand ein rotes, kristallinisches Produkt, das denselben Zersetzungspunkt, 271°, wie das braune Chinaldinchlorhydrat hatte, sonst sich aber ganz anders verhielt. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht mit dunkelroter, sehr intensiver Farbe löslich. Dagegen löst es sich nicht in Alkalien und reagiert auch nicht mit Essigsäureanhydrid. Um Aufschluß über die Konstitution dieser Verbindung zu erhalten, stellte ich die freie Base dar, indem ich in möglichst wenig Alkohol löste, mit alkoholischem Kali bis zur basischen Reaktion versetzte und langsam abkühlen ließ. Nach 24 Stunden erhielt ich die Base in Form von langen, tiefroten Nadeln vom F. P. 123°. Diese Base ist in Lösungen beständig und oxydiert sich nicht an der Luft. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird dieses rote Produkt allmählich braun, und diese braune Verbindung erwies sich identisch mit dem von mir oben beschriebenen Chinaldinchlorhydrat. Die beim Kochen entstehenden Dämpfe kondensierte ich

und konnte in dem Kondensat Azetaldehyd durch Reduktion von Silberlösung nachweisen. Ich nahm deshalb an, daß in dem roten Produkt eine Anlagerung von Paraldehyd stattgefunden hat und sich der Paraldehyd-Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe aufgerichtet hat. So läßt es sich auch erklären, daß diese Verbindung keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, kein Azetylderivat mehr bildet und gegen Oxydationsmittel beständig ist. Die Analyse ergab Werte, die mit dieser Annahme im Einklang stehen.

Analyse.

0,2942 g Substanz ergaben 11,7 ccm N bei 25° und 739 mm Druck.

0,2289 g Substanz ergaben 0,6306 g CO_2 und 0,1173 g H_2O.

$C_{20}H_{17}O_3N = 319{,}14.$

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,20 %	75,13 %
H = 5,37 %	5,73 %
N = 4,39 %	4,29 %.

Zum Schlusse dieser Arbeit spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gattermann, für sein Wohlwollen und Interesse, das er mir gezeigt hat, meinen aufrichtigen Dank aus.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.